

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001143708
PUBLICATION DATE : 25-05-01

APPLICATION DATE : 17-11-99
APPLICATION NUMBER : 11327033

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : SASAKI JO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery having excellent preservative property and safety and also a large capacity.

SOLUTION: Disclosed herein is a non-aqueous electrolyte secondary battery using a positive electrode active material in which a second layer, whose nickel and/or cobalt is partially substituted with a trivalent metal element, is formed on a surface of a nucleus consisting of a lithium-nickel-cobalt composite oxide ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x>0.5$), whose nickel and/or cobalt is partially substituted with a trivalent metal element. Also, the content of the trivalent metal in the second layer is higher than that of the trivalent metal in the nucleus.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-143708
(P2001-143708A)

(13)公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|--------------------------|------|-------------|-----------|
| H 01 M 4/58 | | H 01 M 4/58 | 5 H 003 |
| 4/02 | | 4/02 | C 5 H 014 |
| 10/40 | | 10/40 | Z 5 H 029 |

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全 5 頁)

| | |
|---------------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平11-327033 | (71)出願人 000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 |
| (22)出願日 平成11年11月17日(1999.11.17) | (72)発明者 佐々木 丈 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内 F ターム(参考) 5H003 AA02 AA03 AA10 BB05 BC05 BD00 BD03 5H014 AA02 CC01 EE10 HH00 HH01 5H029 AJ03 AJ04 AJ06 AJ12 AK03 AL02 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ00 HJ02 |
| (54)【発明の名称】 非水電解質二次電池 | |

(57)【要約】

【課題】保存性能と安全性に優れ、しかも容量の大きい非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】非水電解質二次電池において、リチウムニッケルコバルト複合酸化物($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$)のニッケルまたは/およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは/およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成し、第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多い正極活性物質を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成し、前記第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が前記核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多い正極活物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 第二層におけるニッケル、コバルトおよび3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率(原子数比)が20%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 3価の金属元素がアルミニウムであることを特徴とする請求項1、2または3記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進み、その電源として小型、軽量で高エネルギー密度をもつ二次電池への要望が強まっている。このような電池として、高電圧、高エネルギー密度を有するリチウム電池やリチウムイオン電池などの非水電解質電池が開発された。

【0003】これらの非水電解質電池は携帯電話やパソコン等の携帯用電子機器に使用されているが、その使用形態は充電と放電を繰り返す、いわゆるサイクルユースである。サイクルユースでは、一般に使用時間は短く、電池は浅い放電しか行われず、常に充電器にかけられた状態で放置されている場合が多い。また、電気自動車用やバックアップ電源用に使用される場合にも、充電状態で保存されているような例が多い。

【0004】非水電解質二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) が使用されているが、コバルトの資源やコストの面から、さらにはより高エネルギー密度の非水電解質二次電池を開発するために、コバルト酸リチウムに代わるリチウム含有複合金属酸化物の開発が行われている。その中では $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ を中心とするリチウムニッケルコバルト複合

酸化物が注目を集めている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】正極活物質にコバルト系複合酸化物を使用した非水電解質二次電池とリチウムニッケルコバルト複合酸化物を使用した非水電解質二次電池を比較した場合、リチウムニッケルコバルト複合酸化物を使用した電池の保存性能は極めて優れている。その原因は明らかではないが、保存時の結晶構造の安定性が良好であるためと考えられている。

【0006】しかしながら、正極活物質にリチウムニッケルコバルト複合酸化物を使用した非水電解質二次電池においては、電池の安全性と膨張の面で問題がある。

【0007】安全性を高めるために、特開平8-339806号公報、特開平9-293505号公報および特開平11-162464号公報に記載されているよう、リチウムニッケル複合酸化物中のニッケルをアルミニウム等の価数の少ない金属で置換することが考えられた。しかし、アルミニウム等で置換することによって、正極活物質の容量は減少してしまうという問題が生じた。

【0008】そこで、本発明の目的は、保存性能と安全性に優れ、しかも容量の大きい非水電解質二次電池を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明になる非水電解質二次電池は、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質を用いたことを特徴とする。

【0010】また、本発明になる非水電解質二次電池は、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは／およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成し、前記第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が前記核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多い正極活物質を用いたことを特徴とする。

【0011】さらに本発明は、上記非水電解質二次電池の正極活物質において、第二層におけるニッケル、コバルトおよび3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率(原子数比)が20%以下であることを特徴とし、また、3価の金属元素がアルミニウムであることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明になる非水電解質二次電池では、核の表面に第二層を形成した正極活物質を使用す

る。そして、第二層にはリチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルまたは、およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物を使用する。正極活物質に第二層を備えることにより、高酸化電位の遷移金属カチオンを含む活物質と有機電解質との接触面における電解質の酸化分解を抑制し、その結果電池の安全性が高くなり、また、結晶構造の安定性が増し、電解液との相互作用によるインピーダンスの上昇が低減され、保存性能の優れた電池が得られるものである。

【0013】また、本発明になる非水電解質二次電池の正極活物質の核には、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) を使用するか、あるいは、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) のニッケルまたは、およびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物を使用する。ただし、後者の場合には、第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多くする。

【0014】このように、核と第二層を比較した場合、核の方が第二層に比べて3価の金属元素の含有量を少なくすることによって、容量の大きい電池が得られるものである。

【0015】なお、本発明の正極活物質の第二層においては、ニッケル、コバルトおよび3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率(原子数比)を20%以下とする。この比率が20%を超えて、電池の安全性に対する効果は変わらないが、放電容量が減少するためである。

【0016】また、本発明の正極活物質においては、3価の金属元素としてアルミニウムを使用する。アルミニウムは入手が容易であるうえ、リチウムニッケルコバルト複合酸化物中のニッケルまたは、およびコバルトとの置換が容易であるためである。ただし、アルミニウム以外のインジウムやイットリウム等の3価の金属元素を使用することも可能である。

【0017】なお、本発明の非水電解質二次電池の正極活物質においては、核と第二層の二層構造だけではなく、ニッケルまたは、およびコバルトと3価の金属元素の合計量に対する3価の金属元素の比率(原子数比)を表面から内部方向へ連続的に減少させたものを使用してもよいが、その場合においても、核の置換量は第二層の置換量よりも少なく、請求項の範囲内であることが前提である。

【0018】また、本発明において、第二層は核の表面の一部を覆っていてもよいが、核の表面を完全に覆っているほうが好ましい。さらに、核と第二層との厚み関係は、特に限定されるものではないが、核は粒子の半径から粒径の半分に至るまでの厚みをもち、第二層はそれ以外の部分であることがより好ましい。

【0019】また、本発明になる核と第二層を備えた正

極活物質の合成方法としては、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化リチウムを所定のモル比となるように混合した後、大気中65°Cで20時間焼成し、冷却後にポールミルで粉碎してから硫酸アルミニウム水溶液を噴霧し、再度酸素気流中720°Cで所定の時間焼成する方法があげられる。

【0020】なお、本発明の非水電解質二次電池の電解質の溶媒としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネートやメチルエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、アープチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用することができる。また、有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_3\text{CF}_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。また、本発明の非水電解質二次電池の隔離体としては、ポリエチレンやポリプロピレン等の絶縁性のポリオレフィン微多孔膜や、高分子固体電解質、高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質等も使用できる。また、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。さらに、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なっていてもよい。

【0021】さらに、本発明の非水電解質二次電池においては、負極材料たるリチウムまたはリチウムイオンを吸収放出可能な物質として、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 LiFe_2O_3 、 WO_3 、 MoO_2 等の遷移金属酸化物、グラファイトやカーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0022】

【実施例】まず、正極活物質の合成方法について説明する。

【0023】リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) からなる核の表面に、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルおよびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質は、次の手順で合成した。

【0024】まず、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化リチウムを所定のモル比となるように混合した

後、大気中650°Cで20時間焼成した。これを冷却後、ボールミルで粉碎し、硫酸アルミニウム水溶液を噴霧し、再度酸素気流中720°Cで所定の時間焼成した。

【0025】また、核と第二層がともにリチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) のニッケルおよびコバルトの一部を3価の金属元素で置換した複合酸化物からなり、第二層に含まれる3価の金属元素の含有量が核に含まれる3価の金属元素の含有量よりも多い正極活物質は、次の手順で合成した。

【0026】まず、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化リチウム、硫酸アルミニウムを所定のモル比となるように混合した後、大気中650°Cで20時間焼成した。これを冷却後、ボールミルで粉碎し、硫酸アルミニウム水溶液を噴霧し、再度酸素気流中720°Cで所定の時間焼成した。

【0027】つぎに、上記で得られた正極活物質を使用した電池を作製した。作製した電池の発電要素は、正極板、セバレータ、負極板からなり、これらを順次重ね合せてポリエチレンの巻芯を中心として、その周囲に偏平状に巻かれており、セバレータには電解液が含浸されている。電池容器としては、寸法が幅22.2mm、厚み6.4mm、高さ46.0mmのアルミニウム製角型容器を使用した。

【0028】正極板は、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体に、上記で合成した活物質を含む合剤が保持されたものである。正極合剤は、接着剤であるポリフッ化ビニリデン6部と導電剤であるアセチレンブラック3部とを活物質91部とともに混合してペースト状に調製した。この合剤を集電体の両面に塗付、乾燥し、加圧することによって正極板を作製した。

【0029】負極板は、厚さ20μmの銅箔からなる集電体に、ホスト物質としての黒鉛を含む合剤層が保持されたものである。負極合剤は、比表面積1m²/gの黒鉛粉末92部と接着剤としてのポリフッ化ビニリデン8

部とを混合して、適宜N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状に調製した。この合剤を集電体の両面に塗付、乾燥し、加圧することによって負極板を作製した。

【0030】セバレータとしては、通気度500scc・100ccのポリエチレン微多孔膜、電解液としてはLiPF₆を1mol/L含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1:1(体積比)の混合溶液を使用した。

【0031】得られた電池は、電池電圧が約3.6V、初期の放電容量は約400mAhであった。

【0032】上記のようにして作製した各電池をそれぞれ10個づつ使用し、充電条件としては4.1V定電圧、3時間、放電条件としては400mA/cell定電流、終止電圧2.75Vとして、45°C環境下で300サイクルの充放電をおこなった後、角型電池ケースの厚みを測定した。その後、これらの電池を、サイクル試験と同様の条件で充電した後、安全試験をおこなった。安全性試験は、25°Cで、1A定電流で10Vまで過充電し、その場合の電池の破裂・発火等の状態を観察した。

【0033】表1および表2に種々の正極活物質を使用した電池の特性をまとめた。なお、これらの表において、放電容量は300サイクル目の10セルの平均放電容量、安全性試験結果は10セルのうち破裂・発火等を引き起こした電池の個数、電池の膨張は、電池厚みの10セル平均の増加量を示す。

【0034】表1は、核がリチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) からなり、その表面にリチウムニッケルコバルト複合酸化物のニッケルおよびコバルトの一部をアルミニウムで置換した複合酸化物からなる第二層を形成した正極活物質を使用した電池の特性をまとめたものである。

【0035】

【表1】

| 電池番号 | 活物質の原子数比 (%) | | 放電容量 mAh | 電池の膨張 mm | 安全性試験 破裂発火数 |
|------|--------------|----|-------------|-------------|----------------|
| | Ni+Co | Al | | | |
| 1 | 100 | 0 | 400 | 0.3 | 4 |
| 2 | 95 | 5 | 389 | 0.2 | 2 |
| 3 | 90 | 10 | 375 | 0.1 | 0 |
| 4 | 85 | 15 | 360 | 0.0 | 0 |
| 5 | 80 | 20 | 340 | 0.0 | 0 |

【0036】表1からわかるように、核がリチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x > 0.5$) からなる、言い換えると、核のニッケルまたはコバルトをアルミニウムで置換していない正極活物質を使用した電池においては、ニッケルおよびコバルトをア

ルミニウムで置換した割合が多くなるにしたがって、放電容量は減少したが、電池の膨張は少なくなり、安全性が向上することが示された。

【0037】表2は、核と第二層がともにリチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $x >$

0.5) のニッケルおよびコバルトの一部をアルミニウムで置換した複合酸化物からなり、第二層に含まれるアルミニウムの含有量が核に含まれるアルミニウムの含有量よりも多い正極活使用し電池の特性をまとめたもので

ある。

【0038】

【表2】

| 電池番号 | 外層の原子数比(%) | | 放電容量 mA·h | 電池の膨張 mm | 安全性試験 破裂発火数 |
|------|------------|----|--------------|-------------|----------------|
| | Ni+Co | Al | | | |
| 6 | 9.5 | 5 | 391 | 0.2 | 2 |
| 7 | 9.0 | 10 | 379 | 0.1 | 1 |
| 8 | 8.5 | 15 | 365 | 0.1 | 0 |
| 9 | 8.0 | 20 | 348 | 0.0 | 0 |

【0039】つぎに、電池の保存性能を比較した。試験用電池としては、表1の電池番号1、3および表2の電池番号7を、各5個づつ新らたに作製し、10サイクルの充放電を行った後、充電状態で60°C、3か月保存後、同じ条件で放電し、最初の10サイクルの放電容量に対する保存後の放電容量を求めた。その結果、電池番号1では7.6%、電池番号3では9.7%、表2の電池番号7では9.8%となり、本発明の電池の保存性能はきわめて良好であることが示された。

【0040】以上の実施例においては、ニッケルまたはコバルトの一部を置換する3価の金属元素としてアルミニウムを使用したが、アルミニウム以外にインジウムや

イットリウム等を使用した場合でも、実施例と同様の効果が得られるものである。

【0041】

【発明の効果】本発明の正極活物質を使用することにより、高酸化電位の遷移金属カチオンを含む活物質と有機電解質との接触面における電解質の酸化分解を抑制し、その結果電池の安全性が高くなり、また、結晶構造の安定性が増し、電解質との相互作用によるインピーダンスの上昇が低減され、保存性能の優れた電池が得られるものである。また、正極活物質の第二層の置換量のみが多いため、放電容量の大きい電池が得られる。